

非线性曲线拟合法在食品应力松弛数据解析中的应用

韩 芳, 高 昕*, 许加超, 付晓婷, 李 辉
(中国海洋大学食品科学与工程学院, 山东 青岛 266003)

摘 要: 通过非线性曲线拟合法解析硬质(火腿)、软质(奶酪)、鱼类(鲈鱼)、贝类(海螺)4种类型食品原料应力松弛曲线, 并与传统的逐次近似法解析数据进行比较分析。结果表明: 非线性曲线拟合法能够实现对广义 Maxwell 单元模型的拟合, 可得到拟合程度高, 稳定可靠的分析结果, 而且操作简单、快捷, 适合多种食品原料的应力松弛数据解析; 对于水分含量高、黏弹性结构复杂的鱼类等食品, 非线性曲线拟合法与逐次近似法相比更具优越性。
关键词: 非线性曲线拟合; 食品; 应力松弛; Maxwell 模型

Application of Nonlinear Curve Fitting Method in Analyzing Stress-Relaxation Empirical Data of Foods

HAN Fang, GAO Xin*, XU Jia-chao, FU Xiao-ting, LI Hui
(College of Food Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003, China)

Abstract: The stress-relaxation curves of four kinds of food materials such as ham (hard), cheese (soft), *Lateolabrax japonicus* (fish) and whelk (shellfish) were analyzed by nonlinear curve fitting method and the results were compared with those obtained by successive approximation method. The results suggested that the nonlinear curve fitting method could fit the generalized Maxwell model with steady and credible results. In addition the method had the advantages of high fitting degree, ease of operation and swiftness and was suitable to analyze stress-relaxation data of a variety of food materials. Moreover, the method was superior to the successive approximation method for fish and other food materials with a high water content and complicated viscoelasticity.

Key words: nonlinear curve fitting; food; stress-relaxation; Maxwell model

中图分类号: TS 201.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)03-0092-05

随着生活水平的日益提高和消费倾向的变化, 人们对食品及原料品质的关注不再仅仅是营养成分和卫生状况, 对其物理性质、质构特征也提出了更高的要求。同时, 随着现代农业和食品工业的快速发展, 特别是整个社会对标准化、规模化食品生产的要求, 使得食品物性学的研究越来越受到重视, 极大的促进了人们对食品各种性质从传统的感性认识向定性定量认识发展^[1-2]。

大多数食品是黏弹性体, 其质构解析大致分为大变形(破断强度、TPA 等)和小变形实验(应力松弛)两种模式。大变形实验是食品在力的作用下破坏的程度, 直接反映了食品的硬度、破断力、脆度等; 而小变形实

验(应力松弛)则是在不破坏食品样品的情况下, 瞬时加载应力造成非破坏性变形, 通过这一变形的恢复过程来把握其内部应力变化的历程。其解析结果能够真实地反映出样品内部的结构构成和黏弹性状态^[3], 在食品原料质构分析中起到非常重要的作用。一般来说, 食品原料样品适用广义 Maxwell 模型, 如图 1 所示。其内部应力反应可得到相应应力松弛曲线, 其近似方程可以表示为 $\sigma(t) = e_0(\sum E_i e^{-t/\tau_i})$, 其中 $\sigma(t)$ 是应力松弛过程中的应力, e_0 是形变量, t 是时间, E_i 是样品第 i 次解析的弹性模量($E_0 = E_1 + E_2 + \dots + E_n$, 总弹性模量), τ_i 是样品第 i 次的应力松弛时间($\tau_i = \eta_i/E_i$, η_i 是第 i 次解析的黏性模量)^[3-5]。

收稿日期: 2011-01-29

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-07-0779); 国家自然科学基金项目(30771674);
山东省科技攻关计划项目(2007GG10005008158)

作者简介: 韩芳(1983—), 女, 硕士研究生, 主要从事食品物性学研究。E-mail: chelsea.1028@163.com

* 通信作者: 高昕(1968—), 男, 副教授, 博士, 主要从事食品物性学研究。E-mail: xingao@ouc.edu.cn

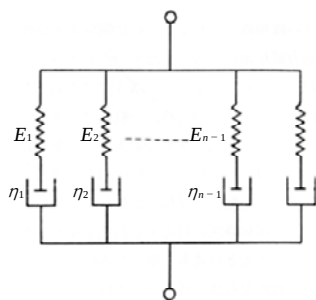


图1 广义 Maxwell 模型
Fig.1 Generalized Maxwell model

应力松弛曲线解析多采用逐次近似法，具体解析过程如图2所示，即通过 $\ln \sigma(t)$ 对 t 作曲线，沿该曲线的最长松弛时间范围作切线，得出相应的应力松弛时间 τ_1 和弹性模量 E_1 ， η_1 是通过 $\tau_1 = \eta_1/E_1$ 计算得来。计算出 E_1 和 τ_1 之后，用 $\ln(\sigma(t) - e_0 E_1 e^{-t/\tau_1})$ 对 t 作第二条曲线，然后用同样的方法求出相应 E_2 、 τ_2 和 η_2 ，依此类推，可相应求出 n 次 E 、 τ 和 η 的结果^[6-7]。一般情况下解析进行到二次即可。

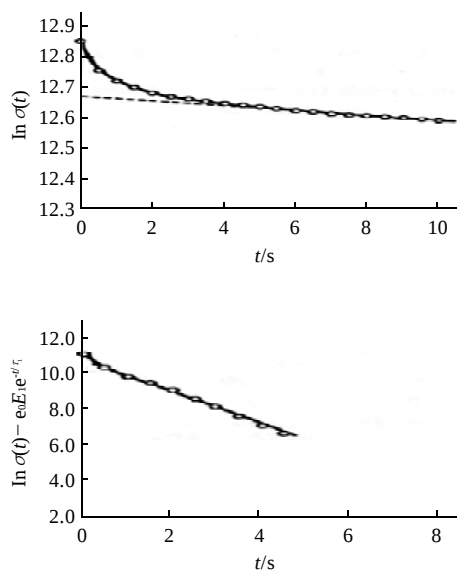


图2 逐次近似法示意图
Fig.2 Diagram of successive approximation method

通过上述解析方法可以看出，逐次近似法操作较繁琐，而且沿曲线的最长松弛时间范围作切线具有随机性，误差较大。鉴于此，本实验通过非线性曲线拟合法对4种代表性食品原料(火腿肠、奶酪、鲈鱼、海螺)应力松弛实验结果进行解析，确定其拟合程度和适用范围，同时与逐次近似法进行比较分析，确定非线性曲线拟合法的优越性，为该类型样品的解析提供新的方法和思路。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

火腿肠、奶酪、鲈鱼和海螺，各样品购于青岛超级市场和水产市场。

型号 TMS-PRO 单轴向压缩和拉伸型流变仪(火腿肠、奶酪、鲈鱼、海螺分别采用直径为4、12.5、3.16、4mm 的圆柱型探头，压缩速度为1mm/s，变形量分别为10%、10%、20%、20%) 美国 Food Technology 公司。

1.2 逐次近似法

如图2所述，解析进行到二次为止。

1.3 非线性拟合方法

1.3.1 非线性拟合方法的确定

对于多个 Maxwell 模型并联组成的应力松弛函数，是 Maxwell 模型数学表达式的叠加，从形式上看，包含有多个未知参数，且各参数之间是非线性的，若仅有理论与实验值偏差最小这一唯一的约束条件，一般只有采用最优化处理方法，但由于参数太多，不但计算过程复杂，而且最终可能多个解^[8]。

在有约束条件的情况下，给参数赋初始值，然后在初始值附近寻找最优解的方法对实验数据进行拟合分析，结果证明，非线性拟合方法拟合程度较高，拟合值与实验值吻合良好，偏差 $< 0.5\%$ 。

1.3.2 非线性拟合解析流程

1) 根据 Maxwell 单元模型的个数建立应力松弛函数与拟合方程，以3个 Maxwell 模型为例。根据3个 Maxwell 模型并联组成六要素模型，设拟合函数为：

$$\sigma = A_1 e^{-b_1 t} + A_2 e^{-b_2 t} + A_3 e^{-b_3 t} \quad (1)$$

其中， $A_i = E_i \varepsilon_0 (i=1, 2, 3)$ ， $b_i = 1/\tau_i (i=1, 2, 3)$ 。

2) 设置约束条件

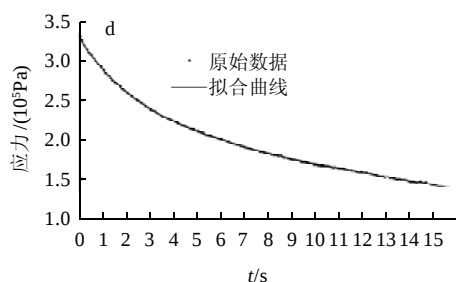
$$A_i > 0, b_i > 0; A_i < \sigma_0 (i=1, 2, 3)。$$

3) 设置初始值

非线性曲线拟合成功的关键在于参数初始值的设定^[9]。为消除异常实验数据对参数初值求解带来的误差，实验采用规范化应力的形式对实验数据进行平滑处理，并根据平滑后的数据采用分段拟合法求得各参数的初始值^[10-11]。

① 平滑数据

在获得食品的应力松弛曲线中存在两个最主要的问题为^[12]：当物体受到较大的形变时，它们经常表现出非线性的黏弹性行为；自身的不稳定性或者生物活性使得得到平衡的力学参数很困难。为了克服这些困难，他们建议以规范化应力的形式来计算应力松弛的数据，并且它们一般符合下面的等式：



a.火腿肠; b.奶酪; c.鲈鱼; d.海螺。

图5 火腿肠(a)、奶酪(b)、鲈鱼(c)、海螺(d)应力松弛拟合曲线

Fig.5 Stress-relaxation fitting curves of ham, cheese, *Lateolabrax japonicas* and whelk

由图5可知,针对于4种不同类型的食品样品应力松弛曲线均取得了很高的拟合度。火腿肠、奶酪、鲈鱼、海螺的拟合优度分别达到99.59%、99.94%、97.16%、99.97%。与其他3种样品相比,鲈鱼样品的拟合优度相对较低,这与鲈鱼样品应力松弛曲线测定结果误差较大和其本身水分含量高、黏弹性结构复杂有关。

2.2 非线性拟合法和逐次近似法解析结果比较分析

表2 火腿肠、奶酪、鲈鱼、海螺应力松弛拟合及逐次解析结果
Table 2 Stress-relaxation fitting and successive approximation results of ham, cheese, *Lateolabrax japonicas* and whelk

样品	解析方法	$E_0/$ (10^5 Pa)	$E_1/$ (10^5 Pa)	$E_2/$ (10^5 Pa)	τ_1/s	τ_2/s	$\eta_1/$ (10^7 Pa·s)	$\eta_2/$ (10^5 Pa·s)	拟合优度/%
火腿肠	a	15.30	13.40	1.79	95.24	1.11	12.80	1.98	—
	b	15.10	13.30	1.79	99.65	1.25	13.30	2.23	99.59
奶酪	a	6.42	5.66	0.76	54.05	1.70	3.06	1.29	—
	b	6.34	5.52	0.82	60.41	2.42	3.34	1.99	99.94
鲈鱼	a	2.34	1.63	0.71	40.98	2.39	0.67	1.70	—
	b	2.35	1.48	0.87	57.28	2.80	0.85	2.42	97.16
海螺	a	16.70	12.00	4.71	28.25	2.02	3.39	9.51	—
	b	16.50	11.70	4.76	29.97	2.39	3.52	11.40	99.97

注: a.逐次解析法; b.非线性曲线拟合法; —.无数值; 下同。

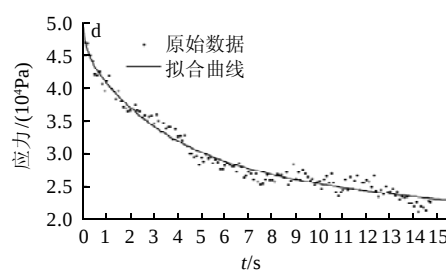
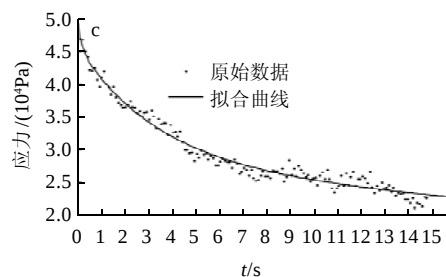
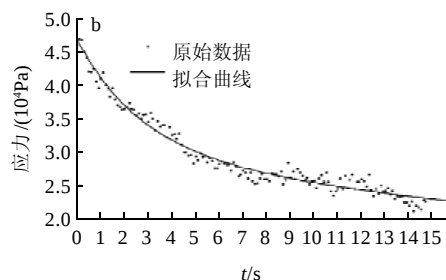
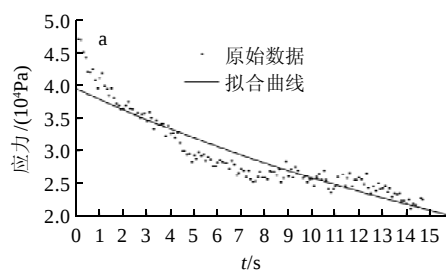
火腿肠、奶酪、鲈鱼、海螺应力松弛拟合法和逐次近似法解析结果见表2。4种样品的非线性拟合法与逐次近似法结果相差不大,且拟合程度很高,说明非线性曲线拟合法适合不同种类食品样品的应力松弛数据解析。其中火腿肠、奶酪和海螺样品的拟合优度都达到99%以上,而鲈鱼样品为97.16%,这与图5所示的原始应力松弛曲线的曲线性较差有关,这是因为鲈鱼样品本身结构较复杂、水分含量高,实际测定过程中容易造成较大的实验误差。因传统的逐次近似法是基于原始的应力松弛曲线进行解析,又是通过沿曲线的最长松弛时间范围作切线的解析步骤,从而导致解析误差较大。针对这一问题,对该鲈鱼样品进行更进一步的解析(4次解析),比较分析这两种方法的差异性。

2.3 两种解析方法对鲈鱼样品广义 Maxwell 模型 4 次解析结果比较

表3 鲈鱼样品广义 Maxwell 模型解析结果

Table 3 Fitting results of generalized Maxwell model for *Lateolabrax japonicas*

解析次数	解析方法	$E_0/$ (10^5 Pa)	$E_1/$ (10^5 Pa)	$E_2/$ (10^5 Pa)	τ_1/s	τ_2/s	$\eta_1/$ (10^7 Pa·s)	$\eta_2/$ (10^5 Pa·s)	拟合优度/%
1	a	1.97	—	—	23.58	—	0.47	—	—
	b	1.97	—	—	23.61	—	0.47	—	87.76
2	a	2.34	1.63	7.11	40.98	2.39	0.67	1.70	—
	b	2.35	1.48	8.65	57.28	2.80	0.85	2.42	97.16
3	a	2.46	1.39	1.8	74.58	0.19	1.04	3.49	97.35
	b	2.46	1.39	8.9	74.61	3.42	1.04	3.04	97.35



a.一次拟合; b.二次拟合; c.三次拟合; d.四次拟合。

图6 鲈鱼样品广义 Maxwell 模型拟合结果

Fig.6 Generalized Maxwell model fitting curves of *Lateolabrax japonicas*

由表 3、图 6 可知,对于鲈鱼样品,逐次解析法实际只能进行到二次解析为止,而非线性曲线拟合法却能进行多次解析,与广义 Maxwell 模型理论具有较好的拟合优度,而且二次解析与三、四次解析的拟合优度相差不大,拟合值与实验值吻合度已经很高。另外,与逐次解析法相比,非线性曲线拟合法使用 Matlab 软件解析应力松弛实验数据,操作简单,系统自动完成拟合过程并得出相应结果,能在整个测量时间范围内较好的反映松弛过程的全貌^[13],精确度高,具有较高的可靠性,能更准确的反映应力松弛曲线结果,因此非线性拟合法更适用于此类食品样品的应力松弛解析。

3 结 论

非线性曲线拟合法解析应力松弛曲线实验结果,能够实现对广义 Maxwell 单元模型理论的拟合,得到拟合程度较高,稳定可靠的分析结果,而且操作简单、快捷,在处理大量实验数据时大大缩短了时间,提高工作效率。

非线性曲线拟合法适合不同种类食品样品的应力松弛数据解析,且对于水分含量高、黏弹性结构复杂的鱼类等食品,非线性拟合法与逐次近似法相比更具优越性。

参考文献:

[1] 马荣朝,秦文,吴维维,等.食品电物性在无损检测中的应用研究进

展[J].农业工程学报,2007,23(5):278-283.

- [2] 陆则坚,吴开禾.3种食品流变模型和流变参数分析[J].福建农学院学报,1990,19(2):223-228.
- [3] 李里特.食品物性学[M].北京:中国农业出版社,1998.
- [4] STROBL G R. The physics of polymers: the physics of polymers concepts for understanding their structures and behavior[M]. Springer, 2007: 191-212.
- [5] GEORGE W S. Viscoelastic-elastic composites: II sandwich seal[J]. J Am Ceram Soc, 1982, 65(8): 399-406.
- [6] GAO Xin, OGAWA H, TASHIRO Y, et al. Rheological properties and structural changes in raw and cooked abalone meat[J]. Fisheries Science, 2001, 67(2): 314-320.
- [7] 平幼妹,余本农.两种缓冲材料的应力松弛实验分析[J].力学与实践,1998,20(6):39-41.
- [8] 袁恂明,吴其晔,周继志.从静态应力松弛实验求材料准松弛时间谱的一种数值计算方法[J].高分子学报,1994(5):537-538.
- [9] 胡亮.非线性拟合的初值问题[J].吉首大学学报:自然科学版,2003,24(1):37-39.
- [10] 郭凤鸣,张水英.分段最小二乘曲线拟合通用程序[J].电脑学习,1998(4):36-37.
- [11] 沈良骥,董润安,袁耀锋.最优化技术在食品流变学中的应用[J].西北轻工业学院学报,1990,8(4):107-111.
- [12] STEFFE J F. Rheological methods in food process engineering[M]. East Lansing, MI, USA, Freeman Press, 1996: 303-304.
- [13] 袁恂明,吴其晔,周继志,等.天然胶松弛曲线的一种拟合方法[J].高分子材料科学与工程,1993(4):114-117.
- [14] 袁新生,龙门.非线性曲线拟合的三种软件解法之比较[J].徐州工程学院学报,2005,20(3):74-76.
- [15] 帅词俊,段吉安,王炯.关于黏弹性材料的广义 Maxwell 模型[J].力学学报,2006,38(4):565-568.